Ueber die Einwirkung von

Formaldehyd auf die ortho-Diamine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

bei der

Königl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Hugo Wreszinski, **Apotheker**

aus Berlin.

POTSDAM 1891.

Buchdruckerei von Jul. Grossmann, Charlottenstrasse 56.

Seinem theuren Vater

in inniger Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0231

Vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Erlangen auf Veranlassung und unter persönlicher Leitung des Herrn Professor Dr. O. Fischer angefertigt.

Mit Freude ergreife ich diese Gelegenheit, um meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. O. Fischer für das mir bei meiner Arbeit zugewendete Wohlwollen und Interesse nochmals meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

In einer Abhandlung über die Condensationsvorgänge in der Orthoreihe,[1]) theilt Ladenberg im Juni 77 das Verhalten von Aldehyden gegenüber den o. Diaminen mit. Er wandte hierbei verschiedene Aldehyde aus der aromatischen Reihe an und nannte die durch Austritt von 2 Mol. H_2O erhaltenen Körper, Aldehydine. So erhielt er z. B. aus dem o-Toluylendiamin und Benzaldehyd das Dibenzyltoluylendiamin oder Tolubenzaldehydin nach folgender Gleichung:

$$CH_3 . C_6H_3 \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} OHC . C_6H_5 \\ OHC . C_6H_5 \end{matrix} = CH_3 . C_6H_3 \begin{matrix} N = CH . C_6H_5 \\ N = CH . C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O.$$

Auf die gleiche Weise stellte er so das Phenylbenzaldehydin, Phenylfurfuraldehydin u. a. m. dar.[2])

Diesen Körpern nun, die er, nebenbei bemerkt, auch aus dem betr. salzsauren Diamin und 2 Mol. Aldehyd unter Freiwerden von HCl, welcher letzteren Nachweis er zur Ortsbestimmung der o. Diamine gegenüber ihren Isomeren benutzt,[3]) erhielt, gab Ladenburg folgende, allerdings nur hypothetische Constitution:

$$C_7H_6 \begin{matrix} N - CH - R. \\ N - CH - R. \end{matrix}$$

1) Ber. 10 1135.
2) Ber. 11 595.
3) Ber. 11 1650.

Im Jahre 86 nun unterzog Hinsberg[1]) diese Körper einer näheren Betrachtung. Er fand, dass die von Ladenburg benannten Aldehydine einer längst bekannten Körperklasse angehören und zwar denen der Anhydrobasen. Er erhielt nämlich das gleiche „Tolubenzaldehydin", als er auf die Anhydrobase aus ortho-Toluylendiamin und Benzoesäure, 1 Molek Benzylchlorid einwirken liess. Es geschah dieses durch sechsstündiges Erhitzen im eingeschl. Rohr auf 160° Die Reaction verläuft nach folgender Formel:

$$C_7H_6 \begin{cases} NH \cdot CO - C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases} + H_2ClC \cdot C_6H_5 = HCl + H_2O +$$

Anhydrobenzoyldiamidotoluol.

$$C_7H_6 \begin{cases} N \\ N \end{cases} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \begin{matrix} C - C_6H_5 \\ CH_2 - C_6H_5 \end{matrix}$$

Der so erhaltene Körper erwies sich in jeder Beziehung als völlig identisch mit dem von Ladenburg aus 1 Diamin und 2 Benzaldehyd dargestellten. Es sind seine Aldehydine demnach benzylirte Anhydrobenzdiamidoverbindungen oder Anhydroverbindungen, die in der Imidgruppe substituirt sind. Die Constitution mit gekreuzten Bindungen, die er für diese Körper aufstellte, erwies sich somit als hinfällig. Es findet bei jenen Reactionen eine Umlagerung der Aldehydgruppen statt, indem die zwei 2werthigen Gruppen $C_6H_5 - CH =$ sich in eine 3werthige Gruppe $C_6H_5 - C\equiv$ und in eine 1werthige Gruppe $C_6H_5 - CH_2 -$ umwandeln, mithin eine Wasserstoffwanderung vor sich geht.

Die eben erwähnte Wasserstoffwanderung scheint jedoch erst zu erfolgen, wenn sich die zwei Aldehyd-

1) Ber. 19 2025.

moleküle mit den Amidgruppen zu der dem Benzylidenanilin analogen Verbindung:

$$C_7H_6 \begin{cases} N = CH - C_6H_5 \\ N = CH - C_6H_5 \end{cases}$$

vereinigt haben. Diese anscheinend wenig stabile Atomlagerung geht durch Wanderung eines H Atoms schon bei gewöhnlicher Temperatur in die folgende Form über:

$$C_7H_6 \begin{cases} N \diagdown C - C_6H_5 \\ N \diagup CH_2 - C_6H_5 \end{cases}$$

Da nun aber im Allgemeinen die Gruppe

$$- N = CH -$$

an und für sich nicht zu Umlagerungen geneigt zu sein scheint, wie Hinsberg dieses bei dem:

$$C_6H_5 - N = CH - C_6H_5$$

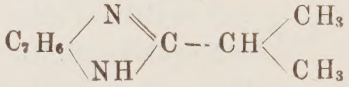
Benzylidenanilin

durch starkes Erhitzen u s. w. bewies,[1]) so setzte er die Ladenburg'schen Versuche fort, indem er speciell das Verhalten von Aldehyden aus der Fettreihe gegenüber den o. Diamidoverbindungen prüfte.[2]) So liess er z. B. 2 Molek. Acetaldehyd auf 1 Molek. Toluylendiamin in essigs. Lösung einwirken. Er erhielt dadurch ein äthylirtes Aethenyldiamidotoluol, ein Körper, der in jeder Hinsicht der von Hübner[3]) durch Aethyliren von Aethenyldiamidotoluol dargestellten Verbindung, einer echten Anhydrobase, identisch ist. Dieser Körper hat demnach folgende Zusammensetzung:

$$C_7H_6 \begin{cases} N \diagdown C - CH_3 \\ N \diagup C_2H_3 \end{cases}$$

1) Ber. 20 [1587].
2) Ber. 20 [1588].
3) Annal. 210 [350].

Ebenso erhielt Hinsberg mit Isobutylaldehyd das analoge Isobutenyldiamidotoluol



Demzufolge schrieb er dieselbe Reaction allen anderen Fettaldehyden zu, indem er analoge Resultate bei Propylaldehyd und Oenanthol anführt. Daraufhin wandte ich mich nun dem Verhalten des Formaldehyds gegenüber den Diaminen zu und begegnete hierbei höchst interessanten Thatsachen. Es zeigte sich nämlich, dass der Formaldehyd nur in saurer Lösung den oben erwähnten Reactionen gegenüber sich analog verhält, während in neutraler Lösung durch Polymerisation Körper von ganz anderen Eigenschaften entstehen. Im Nachfolgenden lege ich die gewonnenen Resultate nieder und lasse am Schlusse der Arbeit einige bisher noch nicht dargestellte Anhydrobasen aus o. Toluylendiamin und aromatischen Aldehyden, sowie Verhalten derselben gegen Oxydations- und Reductionsmitteln folgen.

Experimenteller Theil.

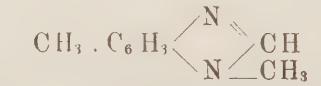
Der Fomaldehyd, dem ja in einigen Beziehungen Abweichungen von anderen Aldehyden zukommen, zeigt auch bei seiner Einwirkung auf Diamine zwei verschiedene Reactionen. Es wurde von mir eine 50 % wässrige Lösung des gewöhnlichen Formaldehyds und auch der Para-Formaldehyd benutzt und zeigte es sich, dass die wässrige Aldehydlösung in den meisten Fällen sich bedeutend besser eignete, als das Trimethylenoxyd.

Formaldehyd und m. p.-Toluylendiamin.

Von der Absicht ausgehend, aus dem Diamin und Formaldehyd jene Anhydrobase zu gewinnen, die O. Fischer seiner Zeit [1]) durch Methylirung des aus Ameisensäure und dem Diamin entstehenden Methenyltoluylenamidin, darstellte, nämlich das Methylmethenyltoluylenamidin, ergab sich die interessante Beobachtung, dass der Formaldehyd in saurer und in neutraler Lösung höchst verschiedene Reactionen zeigt. Mit Leichtigkeit erhält man nämlich obigen Körper, wenn man Toluylendiamin in schwach salzsaurer Lösung mit

1) Ber. 22 644.

etwas überschüssigem Formaldehyd versetzt, die sich dunkel färbende Flüssigkeit alkalisch macht und dann mit Aether ausschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren verblieb ein etwas dunkel gefärbtes Oel, das der Destillation unterworfen wurde. Bei 278°—280° ging ein hellgelb gefärbtes Oel über, das alle Eigenschaften einer Base zeigte. Dass dieser Körper mit der von O. Fischer dargestellten Anhydrobase, dem Methylmethenyltoluylenamidin, identisch ist, zeigte die Analyse ihres salzsauren Salzes, welches schon bei Zusatz von nicht zu verdünnter HCl ausfiel und aus concentrirter HCl umkrystallisirt wurde.



0,1884 gr. gaben 0,4062 CO_2 und 0,1068 H_2O.

Gefunden	Berechnet
C = 58,7 %	C = 59,01 %
H = 6,2 %	H = 6,01 %

Ganz anders jedoch reagirt Formaldehyd, wenn in neutraler Lösung gearbeitet wird. Wegen der leichteren Löslichkeit des Diamins in Alcohol als in Wasser, wurde ein Molekül der berechneten Menge Toluylendiamin in Alcohol gelöst und darauf zwei Moleküle der 50 % Lösung des Formaldehyds hinzugefügt und einige Zeit die Mischung im Kolben am Rückflusskühler erhitzt. Sehr bald färbt sich die Flüssigkeit hellgelb und es scheidet sich nach dem Erkalten ein dichter Krystallbrei aus, der mit Alcohol so lange gewaschen wurde, bis letzterer farblos ablief. Aus Benzol umkrystallisirt bildet der so erhaltene Körper rein weisse Blättchen, die bei 208° schmelzen.

Der Körper löst sich schwer in kaltem Benzol und Aether, sehr leicht aber in Eisessig, während er fast unlöslich in Alcohol, Ligroin und Wasser ist; er ist ferner unzersetzt destillirbar und giebt in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung. Die Analyse des Körpers ergab für ihn die Zusammensetzung $C_9 H_{10} N_2$.

Demnach hatte ich es hier mit einem Isomeren von der vorhin in saurer Lösung dargestellten Anhydrobase, dem Methylmethenyltoluylenamidin, zu thun. Die völlige Verschiedenheit der beiden Körper veranlasste mich, die Moleculargrösse des letzteren zu bestimmen und zwar geschah dieses nach der Raoul'schen Molecularbestimmungsmethode durch Gefrierpunktserniedrigungen von verschiedenen Flüssigkeiten, sobald darin fremde Körper gelöst sind. Die Schwierigkeit der Bestimmung in diesem Falle lag an dem Umstande, dass der Körper sehr schwer löslich in Benzol ist, welch letzteres sich bekanntlich ziemlich gut zu diesen Bestimmungen eignet. Es musste daher Eisessig angewandt werden, und zwar ein solcher, den ich durch öfteres Ausfrierenlassen aus Eiswasser erhielt. Das Princip der Methode ist folgendes:

Man bestimmt die Erstarrungstemperatur t_0 für das Lösungsmittel, die Erstarrungstemperatur t_1 für die Lösung von G gr. Substanz in 100 gr. Lösungsmittel, dann ist das Moleculargewicht:

$$M = \frac{\Gamma . G}{t_0 - t_1}$$

Angewandt wurden 0,3160 Subst. u. 15,006 Eisessig. In drei Versuchen lag der Erstarrungspunkt für die Essigsäure bei 5,68° und in acht Versuchen für die

Lösung bei 5,38° im Mittel. Wenn also

$\Gamma = 39$ (Moleculare Gefrierpunktserniedrigung für Essigsäure)

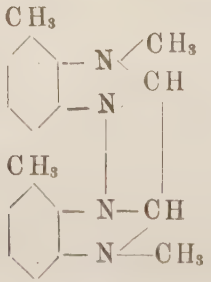
$G = 2{,}107$

$t_0 = 5{,}68$

$t_1 = 5{,}38$ ist, so ist

$$M = \frac{39 \cdot 2{,}107}{0{,}3} = 283$$

Die Zahl 283 ist also das Moleculargewicht des Körpers. Sie entspricht — kleine Fehler sind bei der Bestimmung mittelst Eisessig unvermeidlich — dem doppelten Gewicht der obigen Formel $C_9 H_{10} N_2$. Es wirken sonach bei dieser Reaction 4 Mol. Formaldehyd auf 2 Mol. Diamin ein, unter Austritt von 4 Mol. H_2O. Der Körper dürfte vielleicht folgendermassen constituirt sein:



Als Bezeichnung für diese Körper wurde der Name des Diamin durch Vorsetzen der Silbe „Aldo-“ gewählt; der vorliegende Körper wäre also das Aldo-o. Toluylendiamin.

Analyse.

I. 0,1637 gr. Substanz ergaben: 0,4425 CO_2 / 0,1075 H_2O

II. 0,1868 gr. Substanz ergaben 31,5 ccm. N. entsprechend 0,0355 gr. bei 18° C u. 743 mm. Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_4$	Gefunden
C = 73,9 %	73,7 %
H = 7,1 %	7,28 %
N = 19,1 %	19,36 %

Das salzsaure Salz

des Aldo-Toluylendiamin $C_{18}H_{20}N_4 . 2HCl$ wurde durch Auflösen der Base in mässig conc. HCl gewonnen. Da dasselbe aber, selbst im Vacuum nicht, durch Krystallisation aus der Lösung zu erhalten war, so wurde dieselbe mit absol. Alcohol versetzt. Auf Zusatz von Aether fiel dann das Salz als rein weisses Krystallmehl langsam aus. Durch Reiben der Glaswände wurde die Ausscheidung beschleunigt und die Ausbeute vermehrt. Mit Alcohol und Aether gründlich gewaschen und gut getrocknet, bildet es dann feine, weisse Nädelchen, die sehr hygroskopisch sind. In H_2O und verdünntem Alcohol leicht, in Aether und absolutem Alcohol nicht löslich. Die Analyse führte zu der angegebenen Formel:

0,2426 gr. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,1883 gr. AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_4 . 2HCl$	Gefunden
Cl. 19,4 %	19,1 %

Das Platindoppelsalz

wurde als hellbrauner, amorpher Niederschlag erhalten, als die concentr. salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt wurde. Aus heisser conc. HCl scheidet es sich dann in kleinen dunkel-

gelben Prismen ab, die in H_2O ziemlich leicht löslich sind. Zum Zwecke der Bestimmung wurde das Salz bei 100° getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zahlen: 0,1305 der trocknen Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0359 Platin.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{18}H_{20}N_4)\,2\,HCl\,.\,PtCl_4$	
Platin 27,6 %	27,5 %

Das Schwefelsaure Salz

ist bei weitem leichter zu erhalten, als das salzsaure. Dasselbe scheidet sich zwar auch nicht aus mit H_2O verdünnter H_2SO_4 ab. Dagegen bekommt man es leicht, wenn man ein Gemisch von 4 Th. Alcohol und 1 Th. Schwefelsäure nimmt. Die Base löst sich darin sehr leicht beim Erwärmen auf, scheidet sich aber nach ein bis zwei Tagen als Sulfat in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln ab. Dasselbe löst sich sehr leicht in Wasser, während es in kaltem Alcohol und Aether unlöslich ist.

Die Schwefelsäure-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2154 gr. des Sulfats gaben 0,1725 $BaSO_4$ oder 0,0710 H_2SO_4

Berechnet für	Gefunden
$C_{18}H_{20}N_4\,.\,H_2SO_4$	
H_2SO_4 33,49 %	32,69 %

Das Pikrinsaure Salz.

Wenn man in einer kalt gesättigten alcoholischen Lösung von Pikrinsäure die Base unter Erwärmen löst, so scheiden sich nach längerer Zeit gelbe, zu Warzen

vereinigte Nädelchen ab. Aus kochendem H_2O umkrystallisirt erhält man das Pikrat in hellgelben, mehreren Millimeter langen Nadeln, die bei 227° schmelzen und leicht löslich sind in heissem Wasser, schwer löslich aber in Alcohol, Aether, Ligroin und Benzol. Die Analyse bestätigt die Formel:

$$C_{18}H_{20}N_4 \begin{cases} C_6H_2 \begin{cases} (NO_2)_3 \\ OH \end{cases} \\ C_6H_2 \begin{cases} (NO_2)_3 \\ OH \end{cases} \end{cases}$$

I. 0,1716 gr. des Picrates ergab 0,3011 CO_2 und 0,0580 H_2O.

II. 0,1271 dto. lieferte bei 738 mm. Bar. und 14,3° Cels. 21,3 ccm. N. od. 0,0243 gr. N.

Berechnet	Gefunden
C. 48 %	47,853 %
H. 3,4 %	3,7 %
N. 18,6 %	19,1 %

Durch die Darstellung dieser Salze wurde das Aldo-Toluylendiamin als eine 2werthige Base characterisirt. Um den Körper auf seine Beständigkeit resp. Spaltbarkeit zu untersuchen, wurde die Base mit der 5fachen Menge conc. HCl im eingeschlossenen Rohr 3 Stunden lang bei 160° erhitzt. Das Product ergab das völlig verharzte, salzsaure Salz eines Körpers, dessen Untersuchung wenig einladend erschien; es gelang mir auf keine Weise, hieraus einen Krystall zu gewinnen. Um die im Vorhergehenden beschriebenen Reactionen auch bei anderen o Diaminen zu beobachten, wandte ich mich dem o. Phenylendiam. zu.

Formaldehyd und o. Phenylendiamin.

Ganz, wie in der bei dem Toluylendiamin beschriebenen Weise, erhält man auch hier bei der Einwirkung von Formaldehyd in der salzsauren Lösung des Diamins die Anhydrobase, die O. Fischer [1]) durch Methylirung des von Wundt [2]) dargestellten Methenylphenylenamidin erhielt. Das nach dem Verdunsten des Aethers gebliebene Oel siedet bei 278° und entsprach in allen seinen Eigenschaften, jenen des Methylmethenylphenylenamidins.

Nachdem dieses festgestellt war, versuchte ich nunmehr, das Aldo-Phenylendiamin zu gewinnen. Die Operation zur Darstellung dieses Körpers geschah in ganz ähnlicher Weise, wie in der bei dem Aldo-Toluylendiamin beschriebenen. Nur fand ich, dass es am besten war, die zusammengebrachten Lösungen der beiden Agentien, nur ganz kurze Zeit im Wasserbade zu erwärmen. Auch muss die Menge des zuzufügenden Aldehyds ganz genau innegehalten werden, da sonst leicht Verharzung des Ganzen eintritt. Erst nach längerer Zeit scheiden sich wohl ausgebildete Krystalle ab. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man in der noch warmen, klaren Mischung mit einem Glasstabe bis zum Erkalten reibt. Es fällt dann bald ein Krystallmehl aus, das aus heissem Alcohol umkrystallisirt, schöne weisse Nadeln bildet vom Schmelzp. 144°. Die Ausbeute ist im Allgemeinen äusserst gering. Statt des Krystallmehls fällt oft ein flockiger, voluminöser Niederschlag. Diesen löst man, gut getrocknet, am besten in Aether, aus dem man den ge-

1) Ber. 22 [644].
2) Ber. 11 [826].

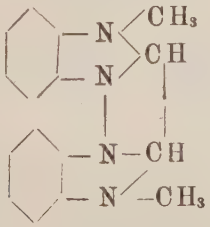
suchten Körper in langen, farblosen, luftbeständigen Spiessen crystallisirt erhält, die sich am Lichte nicht verändern. Dieser schön crystallisirende Körper löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Alcohol, ganz unlöslich in Ligroin und Wasser. Mit Eisenchlorid giebt er in salzsaurer Lösung kirschrothe Färbung.

Die durch die weiter unten angegebene Analyse gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_8 H_8 N_2$. Wie durch die auch hier vorgenommene Raoul'sche Molecular-Bestimmung später gezeigt werden wird, fand auch in diesem Falle Verdoppelung des Moleküls statt, so dass:

$$4\,H.CHO + 2\,C_6 H_8 N_2 = C_{16} H_{16} N_4 + 4\,H_2 O$$

gaben.

Die Constitution dieses Körpers wäre analog, der des Aldo-Toluylendiam. folgende:



Aldo-o Phenylendiamin.

Analyse

I. 0,1742 gr. Substanz ergaben 0,4623 CO_2 und
- - - 0,1981 H_2O

II. 0,1924 gr. Substanz ergaben bei 749 mm Druck und 18° Cels. 36,6 ccm N entsprechend 0,0416 gr. N.

Gefunden für $C_{16}H_{16}N_4$	Berechnet
C. 72,373 %	72,72 %
H. 6,32 %	6,06 %
N. 21,62 %	21,21 %

Raoul'sche Molekularbestimmung.

Die Bedingungen bei dieser Bestimmung waren im Gegensatz zu der vorigen durch die leichte Löslichkeit des Aldo-Phenylendiamins in Benzol bedeutend günstiger. Es wurde ein gut getrocknetes Benzol verwandt, das bei 3 aufeinanderfolgenden Versuchen stets die Erstarrungstemperatur 5,21° zeigte. Die durch die Handwärme bewirkte Lösung zeigte in verschiedenen Versuchen stets den Gefrierpunkt 4,87°. Angewandt wurden:

12,6358 Benzol
0,2180 Substanz.

Da also:

$\Gamma = 53$ (theoret. Gefrierpunkterniedrigung für C_6H_6)

$G = 1{,}72$

$t_0 = 5{,}21°$

$t_1 = 4{,}87°$ so ist

$$M = \frac{53 \cdot 1{,}72}{0{,}34} = 265$$

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4 = 264$.

Salzsaures Salz.

$C_{16}H_{16}N_4 \cdot 2\,HCl$.

Die Zweiwerthigkeit der Base geht aus ihren Salzen hervor. Man erhält das Aldo-Phenylendiamin-

chlorhydrat am besten, wenn man in die warme alcoholische Lösung etwas Salzsäuregas einleitet. Sehr bald fällt dann das gewünschte Salz in Form eines weissen Krystallmehls aus, das zwecks Untersuchung zuerst mit Alcohol, darauf mit Aether gründlich ausgewaschen wurde. Es bildet dann ein crystallinisches, farbloses Pulver, das unter dem Mikroskop winzige Nädelchen darstellt. Aus wässriger und selbst alcoholischer H Cl konnte es nicht crystallisirt erhalten werden. Es ist leicht löslich in H_2O und giebt mit Fe_2Cl_6 dunkelrothe Färbung.

Seine Analyse entspricht obiger Formel:

0,2834 gr. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,2364 Ag Cl oder 0,0584 Cl.

Berechnet	Gefunden
Cl. 21,07 %	20,60 %

Platindoppelsalz.

$C_{16}H_{16}N_4 . 2\,HCl . PtCl_4$.

Dasselbe fällt als gelber, armorpher Niederschlag, wenn die concent. salzsaure, wässrige Lösung mit überschüssigem Platinchlorid versetzt wird. Aus alcohol. H Cl krystallisirt dasselbe in gelben, glänzenden Nadeln, die in H_2O und heissem Alcohol leicht löslich sind und bei 240° schmelzen.

Platin-Bestimmung.

0,2648 des trocknen Doppelsalzes hinterliessen beim Glühen 0,0742 gr. Platin.

Berechnet	Gefunden
Pt. 29,06 %	28,02 %

Die dritte ortho-Diamidoverbindung, die ich nunmehr der Einwirk. von Formaldehyd unterzog, war

das o. Naphtylendiamin. Die bezügliche methylirte Anhydrobase, die dem Methylmethenyltoluylen = und phenylenamidin entsprechen würde, ist bisher noch nicht dargestellt, und lasse im Anschluss an das Aldonaphtylendiamin nebst einigen Salzen desselben, die Darstellung der Anhydrobase, verschiedener Salze derselben, sowie die Metylirung der Base folgen.

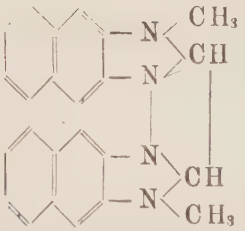
o. Naphtylendiamin und Formaldehyd.

Berechnete Mengen 1 Molek. des nach der Vorschrift von Bamberger[1]) aus Benzol azo β Naphtylamin durch Reduction erhaltenen o. Naphtylendiamin, in Alcohol wurden mit genau 2 Mol. Formaldehydlösung kurze Zeit erwärmt. Die Lösung färbte sich hellgelb und nach dem Erkalten schied sich in reichlichem Maasse eine zähe und harzig erscheinende Masse von gelbgrüner Farbe ab, die auf dem Thonteller sehr bald fest wurde und ein crystallinisches Aussehn erhielt. Aus Alcohol mehrfach umkrystallisirt, bildete der Körper schöne, weisse Nadeln, die sich am Lichte allmählig gelb färben. Aus einer Mischung von 1 Th. Benzol und 2 Th. Alcohol erhält man ihn in kleinen, aber sehr regelmässig ausgebildeten Würfeln, die sich am Lichte leicht bräunen. Der Schmelzpunkt liegt bei 165° und lässt sich der Körper unzersetzt destilliren. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Alcohol und Aether. Die folgende Analyse entspricht der Formel $C_{12}H_{10}N_2$. Die sich abermals anschliessende Raoul'sche Molec. Best. giebt auch diesem Körper das doppelte Molekül und entspricht seine Entstehung somit folgender Gleichung:

$$2\,C_{10}H_{10}N_2 + 4\,H.CHO = C_{24}H_{20}N_4 + 4\,H_2O.$$

1) Ber. 22 [1376].

Die Constitution wäre analog den beiden vorigen folgende:



Aldo o-Naphtylendiamin.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1734 gr. Substanz gaben 0,5009 CO_2
und 0,0830 H_2O.

II. 0,1535 gr. Substanz gaben bei 736 mm. Druck und 14° Cels. 21,1 ccm. N oder 0,0241 gr. N.

Berechnet	Gefunden
C. 79,11 %	78,8 %
H. 5,49 %	5,305 %
N. 15,38 %	15,71 %

Raoul'sche Bestimmung.

Auch bei dieser Bestimmung wurde als Lösungsmittel gut getrocknetes Benzol benutzt, in dem die Base sich leicht löst.

Angewendet wurden 13,3092 gr. Benzol
und 0,351 gr. Substanz.

Die beiden Erstarrungstemperaturen wurden durch je 3 Versuche festgestellt. Es ist:

$\Gamma = 53$ (molec. Gefrierpunktserniedr. f. C_6H_6)

$G = 2{,}63$ gr.

$t_0 = 4{,}42°$

$t_1 = 4{,}02°$

$$\text{also } M = \frac{\Gamma . G}{tn - t} = 350$$

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_4 = 364$.

Salzsaures Aldo-Naphtylendiamin.

Dasselbe erhält man am besten durch Erwärmen der Base in wenig alcohol. HCl. Nach einigen Tagen scheiden sich lange, seidenglänzende Nadeln ab, die sternförmig gruppirt sind. Dieses Chlorhydrat löst sich sehr leicht in H_2O und giebt mit Fe_2Cl_6 erwärmt eine dunkelgelbe Färbung, nach kurzer Zeit scheidet sich hieraus ein dunkler Niederschlag ab. Durch die Cl Bestimmung wurde auch hier die Zweiwerthigkeit der Base constatirt.

0,2135 gr. Substanz ergaben 0,1381 AgCl
oder 0,0341 Cl.

Berechnet für $C_{24}H_{10}N_4 . 2HCl$	Gefunden
Cl 16,2%	15,9%

Golddoppelsalz.

Aus der conc. salzsaur. Lösung der Base fällt mit Goldchlorid ein rothes amorphes Pulver, das aus HCl in kleinen dunkelrothen, zu Warzen vereinigten Krystallen sich ausscheidet. Das Salz löst sich leicht in warmen H_2O, ist unlöslich in Alcohol. Der Schmelzpunkt liegt über 230°.

Hiermit beschliesse ich die Darstellung von weiteren Aldo-Diaminen und deren Salzen. Es ist anzunehmen, dass auch alle anderen o Diamidoverbindungen in analoger Weise mit Formaldehyd in neutralem Zustande zusammentreten. Es erübrigt noch, die betr. Anhydrobase des o. Naphtylendiamins, um bei ihr die grösste Verschiedenheit gegenüber dem polymeren Aldokörper zu constatiren.

Methenylnaphtylenamidin.

Gleiche Moleküle o. Naphtylendiam. und Ameisensäure werden etwa 4 St. am Rückflusskühler erhitzt und die ein wenig gefärbte Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft. Die erhaltene Krystallmasse wird mit heisser HCl aufgenommen und mit Thierkohle gekocht. Im Filtrat scheidet sich die salzsaure Formylverbindung unmittelbar nach dem Erkalten zu einem dichten, blättrigen Krystallbrei ab. Die wässrige, farblose Lösung desselben giebt mit Alkali gefüllt und mit Aether geschüttelt, nach dem Verdunsten des letzteren, die gesuchte Base in grossen, farblosen Blättern. Wird die Base unmittelbar nach der Fällung mit NH_3 abfiltrirt und gründlich mit lauem H_2O gewaschen, so erhält man sie in schönen, weissen Nädelchen von seidenartigem Glanz. Schmilzt bei 174°; leicht löslich in Alcohol und Aether, sehr schwer löslich in Chloroform, unlöslich in C_6H_6 und Ligroin. Das Methenylnaphtylenamidin ist eine einwerthige Base. Seine Bildungweise und Constitution entspricht folgender Formel:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + H.CO_2H = C_{10}H_6\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!\!>CH + 2H_2O.$$

Analyse.

I. 0,1756 gr. Substanz gaben 0,5049 CO_2 und 0,0763 H_2O.

II. 0,2126 gr. Subst. gaben bei 742 mm. Druck und 13° C. 31 ccm. N. oder 0,0357 gr. N.

Berechnet für $C_{11}H_8N_2$	Gefunden
C. = 78,57 %	78,424 %
H. = 4,76 %	4,83 %
N. = 16,6 %	16,8 %

Das Chlorhydrat scheidet sich, wie schon erwähnt, aus der Lösung der Base in heisser HCl beim Erkalten in seidenartigen Federn oder Blättchen ab, die sich am Lichte leicht rosaroth färben. In H_2O und heissem Alcohol leicht löslich. Die Einwerthigkeit der Base entspricht der folgend. Cl Bestimmung:

0,632 des Salzes gaben 0,46 AgCl

Berechnet für $C_{11}H_8N_2 . HCl$	Gefunden
Cl. 18,2%	18,1%

Das Sulfat erhält man durch Lösen der Base in heisser nicht zu verdünnter H_2SO_4. Das sich beim Erkalten flockig abscheidende Pulver wird aus heissem Alcohol umkrystalisirt. Man erhält es dann in schneeweissen, seidenglänzenden Blättchen, die lichtbeständiger bleiben, als das salzsaure Salz. In H_2O und heissem Alcohol löslich.

0,2864 gr. des Sulfates bei 100° getrocknet gaben 0,1556 $BaSo_4$ oder 0,0641 H_2SO_4

Berechnet für $(C_{11}H_8N_2)_2H_2SO_4$	Gefunden
SO_3. 22,58%	22,38%

Das Oxalat ist leicht zu erhalten, wenn eine wässrige, kalt gesättigte Lösung von Oxalsäure mit der Base kurze Zeit erwärmt wird, bis letztere in Lösung geht. Es scheidet sich dann nach etwas längerer Zeit das Oxalat in sehr schönen, ganz feinen, zarten Nädelchen ab, die in H_2O schwer löslich sind. Sehr bald färbt sich das Salz am Licht und nimmt eine hellbraune Farbe an. Aus Alcohol umkrystallisirt erhält man es in längeren, schönen Nadeln.

I. 0,1773 gr. Subst. gaben 0,4734 CO_2 und
„ „ „ 0,0708 H_2O.
II. 0,1774 „ „ bei 738 mm. Druck u. 15° Cels. 10,7 ccm. N. oder 0,01224 gr. N.

Berechnet für	Gefunden
C. 67,6 %	67,23 %
H. 4,22 %	4,4 %
N. 6,57 %	6,9 %

Das Picrat wird am besten erhalten, wenn man zu der Base eine alcohol. Lösung von Picrinsäure fügt und dann erwärmt. Von der etwa nicht in Lösung gegangenen Base wird abfiltrirt; nach kurzer Zeit scheiden sich dunkelgelbe Nadeln ab, die in Alcohol schwer löslich sind. Aus einem Gemisch von gleichen Theilen Alcohol und Wasser, scheidet sich das Picrat in goldgelben, sternartig gruppirten Nadeln ab vom Schmelzpunkt 249°.

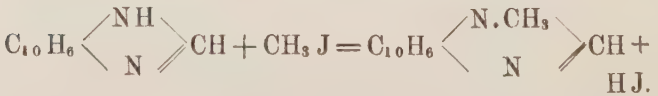
0,1826 Subst. gaben 0,3419 CO_2 und 0,0555 H_2O.

Berechnet für	Gefunden
C. 51,25 %	51,040 %
H. 3,266 %	3,376 %

Methylmethenylnaphtylenamidin.

Ein Molekül Methenylnaphtylenamidin wurde mit 10 Theilen Methylalcohol und einem Molekul Jodmethyl im Rohre eingeschlossen und 5—6 Stunden bei 100° erhitzt. Das gelblich gefärbte Reactionsprodukt gab

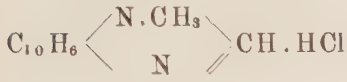
mit H_2O einen Niederschlag; es wurde deshalb noch vorher Alkali zugesetzt, wodurch sich die Flüssigkeit milchig trübte. Auf Zusatz von viel Wasser setzte sich ein hellbraun gefärbtes, aber klares Oel ab, von dem die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen wurde und das Oel mit Aether aufgenommen, wobei etwas Harz zurückblieb. Der gut über Kali getrocknete Aetherauszug hinterliess ein gelbes Oel, das selbst in einer Kältemischung nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Es wurde alsdann der Destillation unterworfen; bei 286° ging ein hellgelb gefärbtes Oel über, welches wohl fest wurde, aber keine Krystalle lieferte. Diese Base ist, wie die Analyse des salzsauren Salzes ergab, das gesuchte Methylmethenylnaphtylenamidin Dasselbe löst sich in Alcohol und Aether mit prächtig blauer Fluorezcenz und wird auch beim Erwärmen von Benzol und Chloroform aufgenommen. Es ist dieser Körper also die dritte von den drei Anhydrobasen die den drei analogen Aldo-Diaminen entsprechen. Die Bildungsweise entspricht folgender Formel:



Das salzsaure Salz wird gewonnen durch Lösen der Base in wenig Alcohol und Zusatz von conc. HCl. Es scheidet sich sofort ein weisses Pulver ab, das aus heisser alcohol. HCl umkrystallisirt, farblose, winzige Nädelchen darstellt, die in H_2O sehr leicht löslich sind.

I. 0,1826 gr. Subst. gaben 0,4406 Co_2 u. 0,0574 H_2O

II. 0,1[illegible]74 „ „ „ 0,1082 AgCl od. 0,0260 Cl



Berechnet für	Gefunden
C. 65,90 %	65,64 %
H. 5,04 %	5,31 %
Cl. 16,18 %	15,53 %

Nachtrag.

Da das eigentliche Thema meiner Arbeit hiermit beendigt ist, so lasse ich zum Schlusse einige von mir noch dargestellte Condensationsprodukte aus ortho-Toluylendiamin und verschiedenen aromatischen Aldehyden folgen:

o. Toluylendiamin u. p. Oxybenzaldehyd.

1 Molek. des Diamins und 2 Molek. Aldehyd wurden jedes für sich in absol. Alcohol gelöst und die dann vereinigten Lösungen kurze Zeit erwärmt. Beim Erkalten schieden sich langsam gelbe Krystalle ab, die aus Alcohol umkrystallisirt, hellgelbe seidenartige Nadeln bildeten. Nach wiederholtem Umkrystallisiren zeigten sie den constanten Schmelzp. 162°. Leicht löslich in Aether, Chloroform, Eisessig, schwerer in Alcohol, unlöslich in Benzol. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3 . CH_3 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} + \begin{matrix} OH . C . C_6H_4 . OH \\ OH . C . C_6H_4 . OH \end{matrix} =$$

$$CH_3 . C_6H_3 \begin{cases} N \\ N \end{cases} \begin{matrix} C - C_6H_4 . OH \\ CH_2 - C_6H_4 OH \end{matrix} + 2\,H_2O$$

Analyse.

I. 0,185 gr. Subst. gaben 0,518 CO_2 u. 0,0928 H_2O
II. 0,2124 „ „ 0,0182 gr. N.

Gefunden		Berechnet
C.	76,236 %	76,4 %
H.	5,58 %	5,4 %
N.	8,6 %	8,4 %

o. Toluylendiamin und meta Nitrobenzaldehyd.

Die vereinigten alcohol. Lösungen der beiden Körper schieden erst beim Erwärmen ein gelbes armorphes Pulver ab, das sich unlöslich in Alcohol, Benzol und Ligroin zeigte. Die Krystallisation gelingt aus Chloroform, dem ein wenig Ligroin zugesetzt wird. Nach längerer Zeit scheiden sich schöne, gelbe Blättchen ab, die bei 135° schmelzen. Die Entstehung und Constitution des Körpers ist folgende:

$$CH_3 . C_6 H_3 \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} OHC . C_6 H_4 . NO_2 \\ OHC . C_6 H_4 . NO_2 \end{matrix} = 2\,H_2O + C_7 H_6 \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \!\!>\!\!< \begin{matrix} C - C_6 H_4 . NO_2 \\ CH_2 - C_6 H_4 . NO_2 \end{matrix}$$

Analyse.

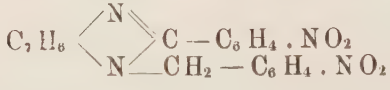
I. 0,1634 gr. gaben 0,3883 CO_2 und 0,0648 H_2O
II. 0,1362 gr. Subst. gaben 0,0202 gr. N

Berechnet		Gefunden
C.	64,94 %	64,79 %
H.	4,12 %	4,42 %
N.	14,4 %	14,82 %

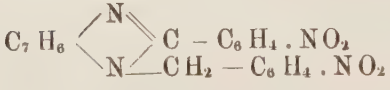
o. Toluylendiamin und meta Admidobenzaldehyd.

Durch Reduction des vorhin erhaltenen Nitrokörpers mittelst Sn + HCl, wird das Amidoproduct aus Aether

in farblosen Blättchen, aus Alcohol in schönen, weissen Nadeln erhalten, die bei 108° schmelzen. Leicht lösl. in Benzol, Chloroform, Aether, Ligroin, schwerer in Alcohol, unlösl. in H_2O. Die Entstehung und Zusammensetzung dieses Körpers entspricht folg. Formel:



$$C_7H_6 \begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} \begin{matrix} C - C_6H_4 . NO_2 \\ CH_2 - C_6H_4 . NO_2 \end{matrix} + 12\,H =$$



$$C_7H_6 \begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} \begin{matrix} C - C_6H_4 . NO_2 \\ CH_2 - C_6H_4 . NO_2 \end{matrix} + 4\,H_2O.$$

Analyse.

I. 0,1925 gr Subst. gaben 0,5232 CO_2 und
„ „ „ 0,1089 H_2O
II. 0,1255 gr. „ „ 0,0221 gr. N.

	Berechnet	Gefunden
C.	76,8 %	76,487 %
H.	6,09 %	6,3 %
N.	17,07 %	17,62 %

Einwirkung verschiedener anderer arom. Aldehyde auf Toluylendiamin.

Nicht mit allen Aldehyden ist das betr. Condensationsproduct so verhältnissmässig einfach und schnell zu erhalten, wie es bei den bis jetzt bekannten der Fall war. Von negativen Resultaten führe ich die Einwirkung von Zimmtaldehyd und Vanillin an. Die Reaction trat bei beiden unter lebhafter Erwärmung des Gemisches ein; als Product hinterblieb bei beiden Aldehyden ein schmieriges Oel resp. eine harzige Masse, aus der die Anhydrobase oder ein Salz derselben zu gewinnen, in keiner Weise gelang.

Oxydationsversuche der Anhydrobasen

Um das Anhydrobenzdiamidotoluol oder Tolubenzaldehydin Ladenburg, als Vertreter der ganzen Körperklasse, auf seine Beständigkeit, von der bereits Ladenburg Erwähnung gethan, zu prüfen, habe die verschiedensten Oxydationsmittel darauf einwirken lassen. Ich ging dabei von der Absicht aus, durch Oxydation jenen Körper zu erhalten, den Hinsberg[1]) durch Einwirkung von Benzil auf das o Toluylendiamin darstellte. Bekanntlich treten die o. Diamine mit Aldehydsäuren, Diketonen etc., falls dieselben zwei benachbarte CO-gruppen zu Chinoxalinen, von folgender Constitution zusammen:

$$C_6H_4 \begin{cases} N = C.R \\ N = C.R \end{cases}$$

Die schwächeren Oxydationsmittel also, wie PbO, $KMnO_4$ etc. zeigten überhaupt keine Einwirkung. Erst eine Lösung von Chromsäure und Essigsäure ergab beim Kochen eine Veränderung, durch Entstehung von grünem Chromoxyd. Zugleich trat aber auch ein deutlicher Bittermandelölgeruch auf, der auf eine Zersetzung des Körpers schliessen liess. In der That hinterblieb bei dem Versuch die neue Base zu gewinnen im Aetherauszug ausser einer schmierigen Masse reines Benzaldehyd, als Beweise völlig eingetretener Zersetzung.

Reductionsversuche der Anhydrobase.

Um die Beständigkeit dieser Körper auch gegen Reductionsmittel zu erproben, wurden verschiedene Versuche mit dem Benzyl-Toluylenamidin und dem

1) Ber. 17 [318].

übrigens leichter darstellbaren Furfuryl-Toluylenamidin vorgenommen. Natriumamalgam und Natrium selber brachten nicht die geringste Veränderung der Base hervor. Zum Schlusse liess ich noch HJ im geschlossenen Rohr bei 150° einwirken, doch auch dieses kräftige Reductionsmittel griff die Base nicht an. Auf Grund dieser beiden letzten Versuche trifft die Behauptung Ladenburg's hinsichtlich der grossen Beständigkeit seiner unrichtig „Aldehydine" genannten Körper mit Recht zu.[1])

1) Siehe Otto Fischer Ber. XXII 645.